

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-274847

(43)Date of publication of application : 21.10.1997

(51)Int.Cl.

H01J 9/02  
// H01J 31/12

(21)Application number : 09-038560

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 07.02.1997

(72)Inventor : HASEGAWA MITSUTOSHI

(30)Priority

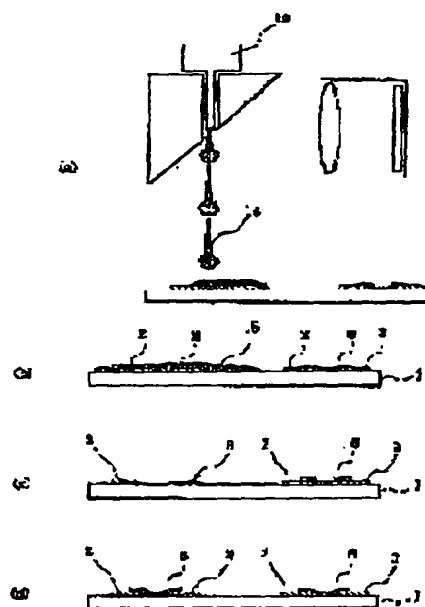
Priority number : 08 45676 Priority date : 08.02.1996 Priority country : JP

## (54) MANUFACTURE OF ELECTRON EMITTING ELEMENT, ELECTRON SOURCE, AND IMAGE FORMING APPARATUS

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To convert an inferior conductive film into an excellent conductive film by a simple method.

**SOLUTION:** This method is a manufacturing method to manufacture an electron emitting element provided with a conductive film having an electron emitting part between electrodes 2, 3. In this method, at the time of formation of the conductive film in which an electron emitting part is to be formed, a liquid containing raw materials of the conductive film is sprayed to a substrate 1 by an ink jet method and then the abnormality of the sprayed state of the liquid is detected and the liquid containing the raw materials of the conductive film is sprayed again to a detected region where the sprayed state of the liquid is found abnormal. Detection of the abnormality of the sprayed state is carried out, for example, in a precursor film state of the sprayed liquid and re-spraying is carried out, for example, after dissolution and dilution of the precursor film 5 in an abnormal state with a solvent.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3302287  
[Date of registration] 26.04.2002  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-274847

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 J 9/02			H 0 1 J 9/02	B
// H 0 1 J 31/12			31/12	C

審査請求 未請求 請求項の数26 F D (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平9-38560

(22) 出願日 平成9年(1997)2月7日

(31) 優先権主張番号 特願平8-45676

(32) 優先日 平8(1996)2月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 長谷川 光利

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ

ン株式会社内

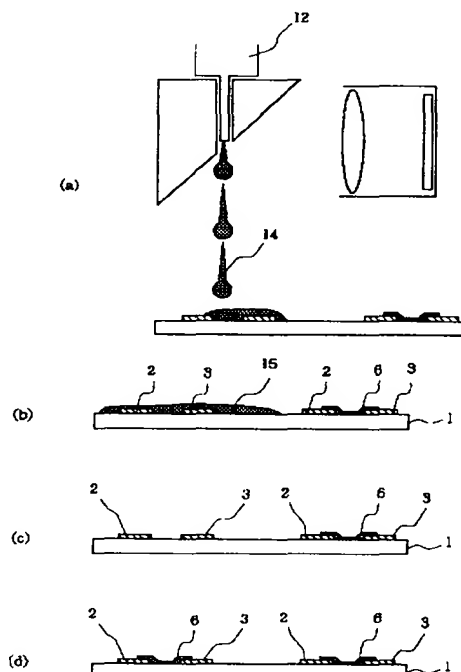
(74) 代理人 弁理士 伊東 哲也 (外1名)

(54) 【発明の名称】 電子放出素子、電子源、画像形成装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 簡便な方法により、不良の導電性膜を良好な導電性膜にすることができるようにする。

【解決手段】 電極2、3間に、電子放出部を有する導電性膜を備える電子放出素子の製造方法において、電子放出部が形成される導電性膜を形成する際に、導電性膜の原材料を含む液体を基板にインクジェット方式にて付与した後、該液体の付与状態の異常を検出し、検出された該液体の付与状態の異常な領域に該導電性膜の原材料を含む液体をインクジェット方式にて再び付与する。付与状態の異常の検出は例えば、付与された液体による前駆対膜の状態で行い、再付与は、例えば、異常な状態の前駆対膜6を溶媒14により溶解・希釈した後に行うことができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極間に、電子放出部を有する導電性膜を備える電子放出素子の製造方法であって、前記電子放出部が形成される導電性膜を形成する工程が、該導電性膜の原材料を含む液体を基板にインクジェット方式にて付与した後、該液体の付与状態の異常を検出する工程と、検出された該液体の付与状態の異常な領域に該導電性膜の原材料を含む液体をインクジェット方式にて再び付与する工程とを有することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項2】 前記液体の付与状態の異常を検出する工程は、付与された液体を乾燥して形成される、該導電性膜の前駆体膜を検査する工程を有する請求項1に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項3】 前記前駆体膜を検査する工程は、前駆体膜の形成位置を検査する工程を有する請求項2に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項4】 前記前駆体膜を検査する工程は、前駆体膜の形状を検査する工程を有する請求項2に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項5】 前記前駆体膜を検査する工程は、前駆体膜中の異物の有無を検査する工程を有する請求項2に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項6】 前記原材料を含む液体を再び付与する工程は、前記前駆体膜の検査結果に基づいて異常のある該前駆体膜にその溶剤を付与する工程の後に行われる請求項2～5のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項7】 前記原材料を含む液体を再び付与する工程は、前記前駆体膜の検査結果に基づいて異常のある該前駆体膜にその溶剤を付与しこれを加熱する工程の後に行われる請求項2～5のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項8】 前記原材料を含む液体を再び付与する工程は、前記前駆体膜の検査結果に基づいて異常のある該前駆体膜にその溶剤を付与しこれを加熱し、更に、該付与、加熱領域を還元雰囲気暴露する工程の後に行われる請求項2～5のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項9】 前記原材料を含む液体を再び付与する工程は、前記前駆体膜の検査結果に基づいて異常のある該前駆体膜にその溶剤を付与しこれを吸引する工程の後に行われる請求項2～5のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項10】 前記異常のある前駆体膜に付与される溶剤は、前記導電性膜の原材料を含む液体に用いられている溶媒である請求項6～9のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項11】 前記異常のある前駆体膜に付与される溶剤は、前駆体膜に含有される成分元素とキレート化可能な配位子を含有する溶剤である請求項6～9のいずれ

かに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項12】 前記前駆体膜の溶剤の付与は、インクジェット方式にて行われる請求項6～9のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項13】 前記液体の付与状態の異常を検出する工程は、付与された液体を乾燥し加熱して形成される該導電性膜を検査する工程を有する請求項1に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項14】 前記導電性膜を検査する工程は、該導電性膜の抵抗値を測定する工程を有する請求項13に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項15】 前記原材料を含む液体を再び付与する工程は、前記導電性膜の検査結果に基づいて異常のある導電性膜を除去する工程の後に行われる請求項13または14に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項16】 前記原材料を含む液体を再び付与する工程は、前記導電性膜の検査結果に基づいて異常のある該導電性膜を還元雰囲気暴露した後これを除去する工程の後に行われる請求項13または14に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項17】 前記異常のある導電性膜を除去する工程は、該異常のある導電性膜を吸着媒体に吸着させる工程を有する請求項15または16に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項18】 前記液体の付与状態の異常を検出する工程は、付与された液体を乾燥し加熱して形成される該導電性膜に電子放出部を形成後、該電子放出部を有する導電性膜を検査する工程を有する請求項1に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項19】 前記電子放出部を有する導電性膜を検査する工程は、該電子放出部を有する導電性膜に印加される電圧(Vf)とそのとき流れる電流(I<sub>f</sub>)との関係を測定する工程を有する請求項18に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項20】 前記電子放出部を有する導電性膜を検査する工程は、該電子放出部を有する導電性膜に印加される電圧(Vf)とそのとき流れる電流(I<sub>f</sub>)との関係を測定し、前記VfとI<sub>f</sub>の関係から( $d^2 I_f / d V f^2$ )のピーク値を算出する工程を有する請求項18に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項21】 前記原材料を含む液体を再び付与する工程は、前記電子放出部を有する導電性膜の検査結果に基づいて異常のある該導電性膜を還元雰囲気暴露した後これを除去する工程の後に行われる請求項18～20のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項22】 前記異常のある、電子放出部を有する導電性膜を除去する工程は、該異常のある、電子放出部を有する導電性膜を吸着媒体に吸着させる工程を有する請求項21に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項23】 前記インクジェット方式は、ピエゾ素

子の変形によりノズルから液滴を吐出する方式である請求項1～22のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項24】 前記インクジェット方式は、液体を加熱し発砲させることによりノズルから液滴を吐出する方式である請求項1～22のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項25】 電極間に、電子放出部を有する導電性膜を備える電子放出素子が基板上に複数配置された電子源の製造方法であって、前記電子放出素子が請求項1～24のいずれかに記載の方法にて製造されることを特徴とする電子源の製造方法。

【請求項26】 電極間に、電子放出部を有する導電性膜を備える電子放出素子が基板上に複数配置された電子源と、該電子源からの電子の照射により画像を形成する画像形成部材とを有する画像形成装置の製造方法であって、前記電子放出素子が請求項1～24のいずれかに記載の方法にて製造されることを特徴とする画像形成装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性膜を有する電子放出素子、該電子放出素子が基板上に複数配置されてなる電子源、並びにこれらを用いた画像形成装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子線を利用して画像を表示する画像形成装置としては、CRTが従来から広く用いられてきた。

【0003】一方、近年になって液晶を用いた平板型表示装置が、CRTに替わって、普及してきたが、自発光型でないため、バックライトを持たなければならない等の問題点があり、自発光型の表示装置の開発が、望まれてきた。自発光型表示装置としては、最近ではプラズマディスプレイが商品化され始めているが、従来のCRTとは発光の原理が異なり、画像のコントラストや、発色の良さなどでCRTと比べるとやや劣ると言わざるを得ないのが現状である。電子放出素子を複数配列して電子源を形成し、これを平板型画像形成装置に用いれば、CRTと同じ品位の発光を得られることが期待され、多くの研究開発が行われてきた。

【0004】例えば、本出願人は冷陰極型の電子放出素子の一種である表面伝導型電子放出素子を基板上に多数配置した電子源と、これを用いた画像形成装置に関していくつかの提案を行なっている。

【0005】該表面伝導型電子放出素子の構成や特性、これを用いた電子源の構成などに関しては、例えば特開平7-235255号公報に詳しく述べられているので、簡単に説明する。図5(a)(b)に表面伝導型電子放出素子の構成の一例を示す。1は基体、2、3は一

対の素子電極、4は導電性膜で、その一部に電子放出部5を有する。該電子放出部を形成する方法としては、上記一対の素子電極の間に電圧を印加して、上記導電性膜の一部を変形、変質ないし破壊して高抵抗することにより行う方法があり、これを「通電フォーミング処理」と称する。この方法により電子放出特性の良い電子放出部を形成するためには、上記導電性膜は導電性微粒子により構成されたものであることが好ましい。その材質としては、例えばPdO微粒子が挙げられる。通電フォーミング処理において印加される電圧は、パルス電圧が好ましく、図14(a)に示す様な波高値が一定のパルスを印加する方法、あるいは図14(b)に示すような、波高値が漸増するパルスを印加する方法のいずれも適用できる。

【0006】導電性微粒子膜を形成するには、ガスデポジション法により直接、導電性微粒子を堆積させることも可能であるが、導電性膜の構成元素を含む化合物(例えば有機金属化合物)の溶液を塗布し、これを熱処理などによって所望の導電性膜とする方法が、真空装置を必要とせず、製造コストが安く、大型の電子源を形成するのに適用しやすい、等の理由から望ましい方法である。また、上記有機金属化合物の溶液を塗布する方法としてはインクジェット装置を用いて必要な部分のみに塗布する方法が、導電性膜のパターニングのための余分な工程を必要としないため、一層望ましいものである。

【0007】電子放出部を形成した後、有機物質を含む適当な雰囲気中で、素子電極間にパルス電圧を印加することにより(これを「活性化処理」と呼ぶ)、電子放出部とその近傍に炭素を主成分とする堆積膜が形成され、素子に流れる電流が増大し、電子放出特性も向上する。

【0008】次いで、好ましくは「安定化処理」と呼ばれる工程を行う。これは、真空容器や電子放出素子を加熱しながら排気を続けることにより、有機物質などを十分に除去し、電子放出素子の特性を安定化させる処理である。

【0009】このような、表面伝導型電子放出素子を用いた電子源の導電性膜を、インクジェット装置を用いて形成する方法に関しては、本出願人による出願である特開平8-273529号公報などに開示されている。

【0010】インクジェット装置について簡単に説明する。インクジェット装置の、インクを吐出する方式には大きく分けて2つの種類がある。第1の方法は、ノズルに配設されたピエゾ素子の収縮圧力により液体の液滴を吐出する方法で、ピエゾジェット方式と呼ぶ。第2の方法は発熱抵抗体により液体を加熱発砲させ、これにより液滴を吐出する方法で、バブルジェット方式と呼ぶ。

【0011】上記2種類のインクジェット装置の構造の一例を、図6および図7に模式的に示す。図6はピエゾジェット方式によるインクジェット装置を示し、21はガラス製第1ノズル、22はガラス製第2ノズル、23

は円筒形ピエゾ、25、26は吐出する液体、例えば有機金属化合物の溶液、の供給チューブ、27は電気信号入力端子をそれぞれ示す。該電気信号入力端子に所定の電圧を印加することにより、上記円筒形ピエゾが収縮し、液体を液滴として吐出させるものである。

【0012】図7はバブルジェット方式によるインクジェット装置を示すもので、31は基板、32は発熱抵抗体、33は支持板、34は液体流路、35は第1ノズル、36は第2ノズル、37はインク流路隔壁、38、39は所定の液体を内部に有する液体室、310、311は液体供給口、312は天井板である。上記発熱抵抗体が発熱して、液体が発砲し、これによりノズルから液滴が吐出される。

【0013】なお、上記の例ではいずれもノズルが2本の場合を示したが、これに限るものではない。

【0014】上述のようなインクジェット装置を用い、所定の位置にのみ有機金属化合物の溶液を液滴として付与し乾燥させた後、加熱処理により該有機金属化合物を熱分解することにより、金属あるいは金属酸化物などの微粒子からなる導電性膜が形成される。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】このようにして形成される導電性膜の膜厚は、導電性膜の抵抗値や、素子電極の間隔などにより異なるが、数nmから50nm程度が好ましい範囲であり、一つの素子の中での膜厚の分布が小さいだけでなく、一つの電子源の中に多数作成した電子放出素子同士の間でも膜厚のバラツキが小さいことが必要である。

【0016】一つの素子の中で膜厚に分布が生じると、通電フォーミング処理による電子放出部の形成がうまく行かない恐れがある。また、電子源を構成する電子放出素子同志の間での膜厚のバラツキは、電子放出特性のバラツキをまねく。従って、このような膜厚分布を生じないように、インクジェット装置の動作条件は、予め十分な検討を行い、均一な導電性膜形成を確実に行わなければならない。

【0017】多数の電子放出素子を用いた平板型の画像形成装置などを、大型化、高精細化するためには、電子源に含まれる電子放出素子の数をさらに増加させることが必要となる。しかも電子源が実際に使用できるものとなるためには、すべての電子放出素子が良品でなければならない。

【0018】そこで上述の、インクジェット装置を用いて電子放出素子の導電性膜を形成する方法においては、一つ一つの素子が不良とならないよう、インクジェット装置の制御を確実に行うことに注意が払われるが、電子放出素子の数が増えるに従い、多数の素子の内のいずれかが不良となる確率が大きくなることは避けられない。

【0019】インクジェット装置による導電性膜の形成において、不良が発生する原因には様々なものが考えら

れる。例えば、インクジェット装置を制御する電気信号にノイズが入り、液滴の吐出が正常に行われず、導電性膜の膜厚が設定値からずれてしまう場合、機械的振動のために電子源基板上で液滴の付与される位置がずれてしまう場合、インクジェット装置の液体中に異物が混入して液滴の吐出が正常に行われず、導電性膜の膜厚、位置、形状が異常となる場合、などが起こりうる。

【0020】量産を行う場合、形成すべき電子放出素子の数が増加するに従って、すべての素子が良品となる場合、即ち、歩留まりを向上させることは、非常に困難になる。

【0021】歩留まりが低い状態で生産を行うと、製品のコストは当然高くなる。そればかりでなく、発生する不良品を処理する必要も生じる。近年、産業活動に伴う廃棄物の発生を極力制御することが社会的に要請されており、このような観点からも歩留まりの向上は緊急性の高い課題となっている。そこで本発明は、電極間に、電子放出部を有する導電性膜を備える電子放出素子、例えば、前述した表面伝導型電子放出素子などの製造過程において、不良の導電性膜を良好な導電性膜にすることができ、よって、製造の歩留まりを向上させることができる電子放出素子の製造方法を提供することを目的とする。

【0022】また、本発明の別の目的は、特に、複数の前記電子放出素子を備える電子源の製造過程において、部分的に発生した不良の導電性膜を部分的に修正することができ、よって、製造の歩留まりを著しく向上させられることができる電子源の製造方法を提供することである。

【0023】また、本発明のさらに別の目的は、多数の前記電子放出素子を集積した電子源を用いた画像形成装置を作成する場合に、製造の歩留まりを著しく向上させられることができ、画像欠陥がなく、目立った輝度のばらつきのない画像形成装置を提供し得る画像形成装置の製造方法を提供することである。

【0024】

【課題を解決するための手段】これらの目的を達成するため本発明の電子放出素子の製造方法は、電極間に、電子放出部を有する導電性膜を備える電子放出素子の製造方法であって、前記電子放出部が形成される導電性膜を形成する工程が、該導電性膜の原材料を含む液体を基板にインクジェット方式にて付与した後、該液体の付与状態の異常を検出する工程と、検出された該液体の付与状態の異常な領域に該導電性膜の原材料を含む液体をインクジェット方式にて再び付与する工程とを有することを特徴とする。

【0025】そして、本発明の電子源の製造方法は、電極間に、電子放出部を有する導電性膜を備える電子放出素子が基板上に複数配置された電子源の製造方法であって、電子放出素子は、前記本発明の電子放出素子の製造

方法によって製造されることを特徴とする。

【0026】また、本発明の画像形成装置の製造方法は、電極間に、電子放出部を有する導電性膜を備える電子放出素子が基板上に複数配置された電子源と、該電子源からの電子の照射により画像を形成する画像形成部材とを有する画像形成装置の製造方法であって、電子放出素子は、前記本発明の電子放出素子の製造方法によって製造されることを特徴とする。

【0027】本発明の一態様においては、前記液体の付与状態の異常を検出する工程は、付与された液体を乾燥して形成される、導電性膜の前駆体膜を検査する工程を有する。この場合、前記前駆体膜を検査する工程は、例えば、前駆体膜の形成位置を検査する工程、前駆体膜の形状を検査する工程、あるいは前駆体膜中の異物の有無を検査する工程を有する。そして、前記原材料を含む液体を再び付与する工程は、前記前駆体膜の検査結果に基づいて異常のある該前駆体膜にその溶剤を付与する工程、またはさらに、付与された溶剤を加熱する工程、あるいはさらに、この加熱領域を還元雰囲気暴露する工程を経た後に行うことができる。あるいは、付与した溶剤を吸引した後に行うようにしてもよい。この溶剤としては、前記導電性膜の原材料を含む液体に用いられている溶媒、前駆体膜に含有される成分元素とキレート化可能な配位子を含有する溶剤等を用いることができる。溶剤の付与は、インクジェット方式によって行うことができる。

【0028】本発明の別の態様においては、前記液体の付与状態の異常を検出する工程は、付与された液体を乾燥し加熱して形成される該導電性膜を検査する工程を有する。この場合、前記導電性膜を検査する工程は、例えば、該導電性膜の抵抗値を測定する工程を有する。また、前記原材料を含む液体を再び付与する工程は、前記導電性膜の検査結果に基づいて、異常のある導電性膜を除去し、あるいは異常のある導電性膜を還元雰囲気暴露した後これを除去する工程の後に行うことができる。この導電性膜を除去する工程は、例えば、異常のある導電性膜を吸着媒体に吸着させる工程を有する。

【0029】本発明のさらに別の態様においては、前記液体の付与状態の異常を検出する工程は、付与された液体を乾燥し加熱して形成される該導電性膜に電子放出部を形成後、該電子放出部を有する導電性膜を検査する工程を有する。この場合、電子放出部を有する導電性膜を検査する工程は、例えば、該電子放出部を有する導電性膜に印加される電圧 ( $V_f$ ) とそのとき流れる電流 ( $I_f$ ) との関係性を測定する工程、さらには前記  $V_f$  と  $I_f$  の関係から ( $d^2 I_f / dV_f^2$ ) のピーク値を算出する工程を有する。また、前記原材料を含む液体を再び付与する工程は、前記導電性膜の検査結果に基づいて、異常のある導電性膜を還元雰囲気暴露した後これを除去する工程の後に行うことができる。この導電性膜を除去

する工程は、例えば、異常のある導電性膜を吸着媒体に吸着させる工程を有する。

【0030】本発明において、インクジェット方式としては、ピエゾ素子の変形によりノズルから液滴を吐出する方式や、液体を加熱し発砲させることによりノズルから液滴を吐出する方式を用いることができる。

【0031】

【発明の実施の形態】以下に、より好ましい実施態様例を挙げて、本発明を詳述する。

【0032】本発明をより具体的に述べるならば、基板上に形成された対向する一対の素子電極と、該一対の素子電極の両方に接続され、その一部に電子放出部を有する導電性膜により構成される、電子放出素子を多数集積して構成される電子源の製造方法であって、該導電性膜の形成プロセスが、その材質の構成元素を含む液体を、インクジェット装置により所定の位置に液滴として付与するステップと、これを乾燥させた後加熱処理を行うことにより導電性微粒子膜とするステップを有する方法において、さらに次のステップを有する、電子源の製造方法である。

【0033】本発明の好ましい実施形態の第1においては、インクジェット装置により、液滴を付与した後、溶媒が蒸発して形成された、導電性微粒子膜を形成するための前駆体の膜（以下「前駆体膜」と呼ぶ）、を検査するステップと、該検査により不良と判定された膜を除去するステップと、再度液滴を付与するステップを含む。図1を参照して簡単に説明する。

【0034】図1において、1は電子源を形成する基板であり、2、3は一対の素子電極である。該一対の素子電極間に、該両素子電極に接続されて前駆体膜6が形成されるが、その際、前駆体膜が位置ずれして形成された場合、前述の本発明の方法により修正がなされる。図1において6'は、位置ずれが生じて修正が必要とされる前駆体膜を表す。前駆体膜の前記位置ずれなどの異常を検出するための上記検査の方法としては、例えば、光学顕微鏡を用いた観察などの手段を挙げることができる。その構成の一例を図1に更に示す。図1において11は反射鏡、12は修正用の溶媒を吐出するためのインクジェット装置、13は拡大のための光学系を伴う撮像装置である。このような構成をとると、前駆体膜の不良を発見すると同時に、修正用の溶媒を付与することができ、また上記インクジェット装置の位置確認を検査装置により兼ねることができる。この検査により、前記前駆体膜の形成される位置のずれの他、形状の異常、膜厚の異常、あるいは導電性物質の前駆体である金属化合物が、大きな結晶粒となっている場合などを検出することができ、このような異常が発生した前駆体膜を本発明の方法においては不良と判定する。

【0035】不良と判定された膜を除去する方法としては、いくつかの方法が考えられる。一つには、水あるいは

は有機溶剤などの溶媒をインクジェット装置によって付与し、膜を溶解、希釈して広げる方法である。但し、溶媒の拡がる範囲は隣接する素子の位置まで及んではないけ  
ないが、隣接する素子間隔に或る程度の余裕があり、これを乾燥、加熱処理したときに微粒子が分散した状態となり、巨視的には導電性を示さない程度まで広げることができる場合は、この方法が簡易である。

【0036】上記の膜の除去方法は、具体的には、図2(a)に示すように、修正すべき前駆体膜に、溶媒の液滴14を付与し、図2(b)のように、隣接の素子に達しない程度に溶媒の液溜まり15を広げる。溶媒が乾燥すると、残った有機金属化合物は無視できる程度となり、図2(c)の様に前駆体膜が形成される前とほぼ同様の状態になる。本発明の方法においては、以上の除去工程の後、続いて図2(d)に示すように、再度前駆体膜を形成する。

【0037】ここで、導電性微粒子膜の、膜厚とシート抵抗の関係について考察する。シート抵抗 $R_s$ は、抵抗率 $\rho$ の材質よりなる幅 $w$ 、長さ $l$ 、厚さ $t$ の薄膜の、長さ方向に測定した抵抗値 $R$ を数1式で表すときに現れる値であり、 $\rho$ と $t$ が場所に依存せず、一定値であれば、数2式で表されるものである。

【0038】

【数1】

$$R = R_s \frac{l}{w}$$

【0039】

【数2】

$$R_s = \frac{\rho}{t}$$

微粒子の平均粒径よりも、平均膜厚が十分に厚い場合は、 $R_s$ は $t$ に反比例する。これは、膜厚が十分に厚い場合は、微粒子膜を連続体膜であると近似して抵抗を計算してもよく、また膜厚の場所による多少の変動も重大な影響を与えないからである。

【0040】平均膜厚が微粒子の平均粒径と同じ程度となると、微粒子の集まりであることからくる局所的な不均一性の影響が現れ、また膜厚の場所による変動が平均膜厚の値に比べて無視できなくなるために、上記の膜厚に反比例する傾向を外挿した値よりも大きくなってくる。

【0041】平均膜厚がさらにさらに小さくなると、微粒子同士が接触しない部分が増えて抵抗が急激に増加し始め、ついには巨視的には導電性を示さなくなる。この状態は微粒子ないし複数の微粒子が集まったクラスター同士が互いに連結せず、孤立した状態となる。この状態は厳密には「膜」と呼ぶべきではないが、以下では誤解の生じない場合には便宜的に「膜」と呼ぶ場合もある。

【0042】図15は、後述する実施例1-1等で用いた有機Pd化合物の水溶液を用いて形成したPdO微粒子膜の膜厚とシート抵抗の関係を示したものである。膜厚の調整は、有機Pd化合物の水溶液を液滴として付与する回数、あるいは付与した液滴にさらに水の液滴を付与して面積を広げることにより調整し、有機Pd化合物をPdOに変化させる加熱処理は300℃、12分間としたものである。いずれの試料においてもPdO微粒子の平均粒径は $10 \pm 2$  nmの範囲にあった。平均膜厚が15 nm程度より厚い場合には、膜厚 $t$ に反比例するシート抵抗 $R_s$ の値が得られたが、平均膜厚が平均粒径と同程度の10 nmでは実測値(太線)が上記の傾向の外挿値(細線)よりもやや大きくなることが観測され、さらに6 nm程度の膜厚では、シート抵抗が急激に大きくなり、導電性を示さなくなった。これは上記の考察の結果と一致するものである。

【0043】このことから、本発明の方法において、どの程度前駆体膜の面積を広げればよいかを考える。正常な前駆体膜を加熱形成して得られる導電性膜の膜厚を $t$ 、膜の面積を $s$ とし、上記のプロセスで溶媒を付与して面積 $S$ まで前駆体膜を広げるとすると、この後に加熱処理により形成される「膜」(実際には膜を形成しないようにする)の平均膜厚 $T$ は、数3式で表される。

【0044】

【数3】

$$T = \frac{st}{S}$$

巨視的な導電性を示さないためには、 $T$ が微粒子の平均粒径 $D$ に比べて十分に小さくなることが必要である。具体的には、 $T$ が $D$ の60%よりも小さいことが望ましい。

【0045】なお、再度の液滴の付与は、上記のステップで付与した溶媒が乾燥した段階で行っても良いし、一旦加熱処理をして正常な前駆体膜を導電性膜とした後でも良い。後者の場合、再度液滴を付与する場合に、上記ステップで溶媒を付与して希釈して広げた前駆体膜は、孤立した微粒子となるため、液の基板に対する濡れ方などが、初めの状態に近くなるため、作りなおされた素子の特性を、初めから正常に作成された素子に、より近くできる効果がある。また、このとき当該素子の位置を局所的に還元性のガスに曝露し導電性の金属酸化物微粒子を金属にすると、微粒子の凝集が一層進んで、微粒子径が大きくなり、溶媒の付与により前駆体膜を広げる面積が多少制限されていても巨視的な導電性をなくすことができる。

【0046】また、上記の膜を溶解するための溶媒に、適当な配位子を含有させておくと、膜が溶解しやすくなる場合がある。すなわち、前駆体膜を構成する金属化合物の金属原子に配位しやすい配位子を持つ塩の水溶液



を、上記溶媒として用いると、前駆体膜を溶解しやすくなる。配位子としては、キレート化可能な配位子が好ましく、例えば、ジアミン、アミノ酸、ジカルボン酸等が挙げられる。

【0047】不良な前駆体膜を除去する方法の二つ目としては、上述と同様に膜を溶媒で希釈した後(図3(a))、溶媒ごと吸引して除去する方法である。吸引の方法としては、図3(a)～(c)のようにロッド17の先端にスポンジ状の多孔質の樹脂16を取り付けて押し当て溶媒を吸収する方法、あるいは注射針やチューブ等を用いて吸引する方法が挙げられる。この様にして前駆体膜を溶解した液を除去すると、図3(c)の様にほぼ元の状態となる。この後、再度前駆体膜の形成を行えばよい。このようにすれば電子放出素子が密に形成され、上記第1の方法を採用するためには十分に液溜まりを広げられない場合にも適用することができる。

【0048】本発明の好ましい第2の実施形態は、インクジェット装置により液滴を付与した後、加熱処理して導電性薄膜を形成した段階で、該導電性膜を検査するステップと、該検査により不良と判定された導電性膜を除去するステップと、当該箇所にて改めて液滴を付与し、加熱処理して導電性膜を形成するステップを含む。

【0049】上記の検査の方法としては、前述の顕微鏡による光学的観察方法も適用できるが、各電子放出素子の電気抵抗を測定する方法も適用でき、膜厚の異常等に関してはこの段階では光学的観察よりも敏感であることが期待できる。

【0050】導電性膜の除去方法としては、この段階では導電性膜は溶媒には溶けないので、前述のような溶媒で希釈する方法は採用できない。そのため物理的に除去する方法を採用する。例えば先端にシリコンゴムなど柔らかくて付着性のあるものを付けた細いロッドを、導電性膜に押しつけて、シリコンゴムに膜を付着させて取り除く方法等である。

【0051】この際、予め除去すべき導電性膜の基板に対する付着力を低下させる処理を施すと、導電性膜の除去が確実に行える。具体的には、導電性膜が導電性の金属酸化物微粒子により構成されている場合、これを還元して金属とすると、ガラス基板に対する付着力が小さくなる場合がある。例えばPdO微粒子により導電性膜が形成されている場合、水素を含有する雰囲気中に曝露することにより容易に金属Pdに還元することができる。この還元反応は室温においても進行するが、150℃程度に加熱すれば反応は速やかに進行する。還元性の雰囲気中に特定の素子のみを曝露するには、図8に示す二重構造のノズルにより還元性のガスを流す方法が挙げられる。二重構造のノズルの、内側ノズル41から還元性ガスを放出し、外側ノズル42により吸引する。外側ノズルによる吸引量を内側ノズルからの放出量よりも十分に多くすれば還元性ガスの気流43は拡散することなくノズル

先端近傍のみを流れ、局所的な還元雰囲気を実現する。これにより除去すべき導電性膜44を局所的な還元雰囲気中に曝露することができ、基板への付着力を低下させ容易に除去することができる。なお、還元性のガスとしてはPdO微粒子膜に対しては水素を含有する混合ガスが好ましい。希ガスあるいは窒素ガスなどの不活性ガスで水素濃度を1～2%程度に希釈して用いても十分な還元性を有し、また十分希薄なため爆発の危険もないので、防爆のための特別な設備も必要としないのでとりわけ好ましい。

【0052】本発明の好ましい第3の実施形態は、インクジェット装置により導電性膜の原料の溶液の液滴を付与し、導電性膜を形成し、フォーミング処理を行って電子放出部を形成した後、あるいはフォーミング処理を行って電子放出部を形成しさらに活性化処理を行った後、導電性膜及び電子放出部の検査を行うステップと、該検査により不良と判定された素子の導電性膜を、再度インクジェット装置により液滴を付与して、形成するステップを含むもので、必要に応じて、液滴を再度付与するステップの前に当該導電性膜を除去する工程を含む場合もある。

【0053】ここで、前記活性化処理とは、電子放出部を形成した後、有機物質を含む適当な雰囲気中で、素子電極間にパルス電圧を印加することにより、電子放出部とその近傍に炭素を主成分とする堆積膜が形成され、素子に流れる電流が増大し、電子放出特性も向上する処理工程をいう。

【0054】該検査のステップは、上述のように光学顕微鏡により観察する方法も適用できるが、素子に印加する電圧(素子電圧) $V_f$ と、素子を流れる電流(素子電流) $I_f$ の対応( $I_f-V_f$ 特性)を測定することによって行うこともできる。

【0055】 $I_f-V_f$ 特性の測定は、活性化処理までを完了した段階で行う場合には、通常の駆動の場合と同じ電圧の三角波パルスを印加して行うことができる。素子の抵抗が異常に大きい場合、あるいは素子電極間がショートしているような場合は容易に発見できる。また、リーク電流がある場合には、 $I_f-V_f$ 特性にオーミックな成分が現われるので、やはり容易に発見することができる。その他、様々な要因により $I_f-V_f$ 特性の閾値電圧が所定の値からずれる場合があるが、これも発見できる。

【0056】活性化処理以前に検査を行う場合には、 $I_f$ 自体が非常に小さいうえに、この状態で通常駆動時と同じ電圧を印加すると電子放出部の亀裂(fissure)の幅が広がって、電子放出特性を損なう場合もある。しかしながら通常は、このような問題が生ずる電圧より十分低い閾値電圧を持つ非線形な $I-V$ 特性を有するので、該閾値が一定の範囲にある場合に正常と判定し、それ意外は不良と見なすことにより、有効に検査できる。

【0057】具体的には、上記の閾値電圧よりもやや高い電圧の三角波パルスを印加し、 $I-V$ 特性を測定する。この測定で、素子電極間の短絡や、リーク電流の発生は検出できる。さらにこのデータから  $I$  の  $V$  に対する2次微分を計算し、そのピークを閾値電圧と見なし、上記の基準により判定する。なお、2次微分を計算するためには、元のデータのノイズ成分を十分小さくしておくべきで、必要ならば繰り返し測定を行い、平均を取ることにによりノイズの少ないデータを得るようにする。図4(a)は、オーミックな抵抗成分を有する場合の例で、この様な場合はリーク電流が流れているものと考えられる。図4(b)は、正常な場合であって、 $I-V$ 特性とともに、 $(d^2 I / dV^2) - V$ 特性も表示した。2次微分の値がピークを持つ電圧  $V_{th}$  を閾値と見なし、これが一定の範囲に収まることを、正常と判定する条件とする。このように、活性化処理前に  $I-V$ 特性から判定を行うのは、より高級な検査装置を必要とするが、活性化処理を2度行う不合理を避けられるので、導電性膜の再形成を行う製品がある程度多く出ると思われる場合には、こちらの方法を採用する方が好ましい。

【0058】該検査の結果、短絡やリークがある場合には導電膜を除去するステップは不可欠であり、前述と同様な手法によりこれを行う。しかしながら、フォーミング処理の際の電流が過剰になるなどして電子放出部となるべき亀裂の幅が異常に広がっているような場合は、必ずしも導電性膜を除去する必要はなく、当該導電性膜の同じ場所に、そのまま再度液滴を付与し、導電性膜を形成してフォーミング処理を行うことができる。

【0059】なお、上記第2および第3の方法は、上述のようにインクジェットにより付与する液体として導電性膜の原料物質の化合物の溶液を用いる場合のみでなく、適当な液体に導電性膜を構成する導電性微粒子を分散させたものを用いる場合にも適用可能である。

【0060】また、上記第3の方法において、活性化処理後に検査を行う場合を除き、活性化処理を画像形成装置を組み立ててから行っても、あるいは活性化処理を行ってから画像形成装置を組み立てても良い。前者の場合、画像形成装置の真空容器内に、適当な有機物質のガスが存在するようにして素子にパルス電圧を繰り返し印加することにより処理を行う。後者の場合は適当な真空装置内に電子源を設置し、該真空装置内に適当な有機物質のガスが存在するようにして、素子にパルス電圧を繰り返し印加する。

【0061】前者の方法では、この処理のために特に真空容器を用意する必要がないという利点がある。また、後者では、画像形成装置の真空容器内に活性化処理のための有機物質を存在させる必要がなく、安定性のために真空容器内から有機物質を除去するのが容易である点が利点である。以上の活性化処理においては製造の際の諸

条件を考慮して望ましい方を採用する。なお、適当な有機物質としては、例えば、アセトン、 $n$ -ヘキサンなどの有機物質を導入しても良いし、排気装置として、オイルフリーでない装置を用いて、この装置から発生する有機物質を利用しても良い。

【0062】なお、上記第3の方法で、活性化処理後に検査を行う場合は、当然後者の方法を採用する。

【0063】本発明はさらに、上記第1から第3の方法により電子源を形成する。平板型電子線画像形成装置の製造方法を含む。

【0064】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明をさらに説明する。

【実施例1-1】本実施例の電子源の製造方法を、図9(a)~(e)を用いて以下に工程を追って説明する。

【0065】(工程a)洗浄した青板ガラス上に、 $SiO_2$ をスパッタリング法により $0.5\mu m$ 成膜して、これを基板1として用いる。基板上にフォトリソスト(AZ1370;ヘキスト社製)をスピナーにより塗布してレジスト層を形成し、露光、現像を行って素子電極の形状に対応する開口を設ける。続いてTiを $5nm$ 、Ptを $50nm$ スパッタリング法により堆積したのち、有機溶剤により上記レジスト層を除去、リフトオフにより、素子電極51、52を形成する(図9(a))。

【0066】(工程b)Agペーストを所定の形状にスクリーン印刷し、これを加熱焼成してY方向配線53を形成する。なお、Y方向配線の厚みは約 $20\mu m$ 、幅は $100\mu m$ とした(図9(b))。

【0067】(工程c)ガラスペーストを所定の形状に印刷し、これを加熱焼成して、層間絶縁層54を形成する。このとき素子電極52の部分は覆わないように切り欠き55を設ける。層間絶縁層の幅は約 $250\mu m$ で、厚さはY方向配線と重なる部分で約 $20\mu m$ 、他の部分で約 $35\mu m$ となるようにした(図9(c))。

【0068】(工程d)続いて、上記層間絶縁層54の上にAgペーストを印刷し、これを加熱焼成してX方向配線56を形成した。なお、X方向配線の幅は約 $200\mu m$ 、厚さは $15\mu m$ とした(図9(d))。

【0069】(工程e)続いてピエゾジェット方式のインクジェット装置により、有機パラジウムのエタノールアミン錯体の溶液を液滴として付与し、導電性膜の前駆体となる膜57を形成する。形成されたX方向配線同士の間隔は約 $350\mu m$ 、Y配線同士の間隔は約 $270\mu m$ 、上記前駆体膜は略円形でその直径はおおよそ $40\mu m$ である。正常に形成された前駆体膜に後述する熱処理を行うと、膜厚はおおよそ $15nm$ 程度となるよう、前記液滴の付与条件を設定した。また、後述の熱処理の条件では、微粒子の粒径は $10nm$ 程度となる(図9

(e))。なお、ここで使用したインクジェット装置は図6に示したものと同一構成を有し、2つのノズルの内

一方を上記前駆体膜の形成に用いた。

【0070】(工程f)顕微鏡と光センサを用い、画像処理により、上記前駆体膜を観察し、前駆体膜の良、不良を自動判定した。大きな結晶ができているもの、位置がずれているもの、形状が円形から著しくずれているもの、直径が $48\mu\text{m}$ 以上のものと $32\mu\text{m}$ 以下のものを不良と見なし、その部分にインクジェット装置により酢酸ブチルの液滴を付与した。この酢酸ブチル液滴の付与には、前記工程eで使用しなかったもう一方のノズルを使用した。該液滴は一滴が約 $60\mu\text{m}^3$ の体積となるよう吐出条件を調整し、各部分に10滴ずつ付与し、不良の前駆体膜を溶解、希釈して配線に囲まれた領域全体に広げ、 $120^\circ\text{C}$ で10分間保持して溶媒を乾燥させた。このようにすると、前駆体膜の元の面積に対して約1.3、5倍の面積に広がる。従って、これを熱処理して得られるPdO「膜」の平均膜厚は約1nmであり、これは平均粒径の10nmよりも十分に小さい。従って、本実施例においては、溶媒で広げられた前駆体膜は以降の工程に重要な影響は及ぼさない。

【0071】(工程g)続いて、上記工程で不良の前駆体膜を除去した部分に、前記工程eと同じ条件で再度前駆体膜を形成し、顕微鏡によりいずれも適切な前駆体膜が形成されていることを確認した。

【0072】(工程h)続いて、 $300^\circ\text{C}$ 、10分間の熱処理を施し、上記前駆体膜をPdO微粒子よりなる導電性膜に変化させた。

【0073】(工程i)ここまでの工程で作成した電子源基板(その間に前記の導電性膜が形成されている一対の素子電極が複数配置された基板)を用い、図10に模式的に示す構成の画像形成装置を形成した。すなわち、前記電子源基板61をフリットガラスによりリアプレート62上に固定し、その後、電子源基板61の5mm上方に、フェースプレート63(ガラス基板64の内面に蛍光膜65とメタルバック66が形成されて構成される)を支持枠67を介して配置し、フェースプレート63、支持枠67、リアプレート62の接合部にフリットガラスを塗布し、大気中で $400^\circ\text{C}$ 、10分間焼成することで封着した。図10において、68は電子放出素子、69、70はそれぞれX方向およびY方向の素子配線である。

【0074】蛍光膜65は、モノクロームの場合は蛍光体のみから成るが、本実施例では蛍光体はストライプ形状を採用し、先にブラックストライプを形成し、その間隙部に各色蛍光体を塗布し、蛍光膜65を作製した。ブラックストライプの材料として通常良く用いられている黒鉛を主成分とする材料を用いた。ガラス基板64に蛍光体を塗布する方法はスラリー法を用いた。

【0075】また、蛍光膜65の内面側には通常メタルバック66が設けられる。メタルバックは、蛍光膜作製後、蛍光膜の内面側表面の平滑化処理(通常フィルミン

グと呼ばれる)を行い、その後、A1を真空蒸着することで作製した。

【0076】フェースプレート63には、さらに蛍光膜65の導電性を高めるため、蛍光膜65の外側面に透明電極が設けられる場合もあるが、本実施例では、メタルバックのみで十分な導電性が得られたので省略した。

【0077】前述の封着を行う際、カラーの場合は各色蛍光体と電子放出素子とを対応させなくてはならないため、十分な位置合せを行なった。なお、電子源基板の周辺に、不図示のゲッタを設置した。

【0078】(工程j)以上のようにして完成したガラス容器(以下「外囲器」と呼ぶ)内を排気管(図示せず)を通じ真空ポンプにて $10^{-4}\text{Pa}$ 程度の圧力まで排気し、後述のフォーミング処理により、前記複数の導電性膜の各々に電子放出部を形成した。即ち、フォーミング処理は、図11に示すようにY方向の配線を共通電極73に接続し、X方向の配線を1ラインづつ通電処理することにより行い、前記の複数の導電性膜にそれぞれ電子放出部を形成した。71がX方向配線、72はY方向配線であり、このY方向配線72は共通電極73を介してグランドに接続されている。X方向配線、Y方向配線の各交点に対応して、電子放出素子74が一つづつ配置されている。75はパルス発生器で、正極はX方向配線の一つに接続されており、負極は電流測定用抵抗76を介してグランドに接続されている。77はパルス電流をモニターするためのオシロスコープである。前記フォーミング処理に用いた電圧波形は、図14(b)に示されるものである。

【0079】図14(b)中、T1およびT2は電圧波形のパルス幅とパルス間隔であり、本実施例では、 $T1=1\text{msec}$ 、 $T2=10\text{msec}$ とし、三角波の波高値(フォーミング時のピーク電圧)は0.1Vステップでアップさせフォーミング処理を行った。またフォーミング処理中は、同時に0.1Vの電圧で、フォーミング用パルスの休止期間中に抵抗測定用パルスを挿入して、抵抗の測定を行なった。この測定値が1素子あたり $100\text{K}\Omega$ 以上になった時フォーミング処理を終了した。

【0080】(工程k)続いて、外囲器内にアセトンを導入し、圧力を $1.3\times 10^{-2}\text{Pa}$ とし、工程jと同様にパルス電圧を印加して前述の活性化処理を行なった。印加したパルスは波高値18Vの矩形波パルスとした。

【0081】(工程l)この後、外囲器全体を $200^\circ\text{C}$ に保持しながら10時間排気を続け、圧力を $1.3\times 10^{-6}\text{Pa}$ まで下げ、マトリクス駆動により表示機能が正常に働くことを確認してから、不図示の排気管をガスバーナーで熱することで溶着し外囲器の封止を行った。そして最後に、高周波加熱によりゲッタ処理を行った。

【0082】以上のようにして作成された画像形成装置は、画像に欠陥がなく、目立つ輝度バラツキもないものであった。

【0083】〔実施例1-2〕本実施例は、前述の実施例1-1と比べて、複数の電子放出素子の配線方法が異なっている。本実施例は、以下に述べるはしご型配線の例を示すものである。本実施例においては、図16に示すように、その間に、実施例1-1と同様の方法にて作成された導電性膜94を有する一対の素子電極92、93の複数対が接続された一対の配線95a、95bを複数ライン有する基板91を、図17のように、電子通過口97を有するグリッド電極96を備える外圍器内に配置し、実施例1-1と同様の方法にて画像表示装置とした。本実施例においても実施例1-1と同様の効果を得ることができる。なお、図17において、図10と同じ符号を付した部材は図10と同じ部材であることを意味する。

【0084】〔実施例2〕本実施例は、次の点を除いて上記実施例1-1と同様の製造方法に関するものである。

【0085】実施例1-1の工程eにおいて、液滴の付与に用いたインクジェット装置はピエゾジェット方式のものであるが、この代わりに、本実施例では、バブルジェット方式のものをを用いた。なお、このバブルジェット方式のインクジェット装置の構成は、図7に示したものと同様である。図7に示す2つのノズル35、36の内の1つを、有機パラジウム溶液の液滴の付与に用いた。付与した液滴は、酢酸パラジウムモノエタノールアミン(PAME)を金属含有率が2wt%となるように水に溶解した溶液を用いた。

【0086】さらに、実施例1-1の工程fにおいて、不良と判定した前駆体膜を溶解するために、インクジェット装置により酢酸ブチルの液滴を付与したが、本実施例ではインクジェット装置により水の液滴を付与した。この水の液滴の付与は、2つのノズル35、36の内の、前記有機パラジウム溶液の液滴付与で使用しなかった方のノズルを使用した。

【0087】この結果作成された画像形成装置は、実施例1-1と同様に、画像に欠陥がなく、目立つ輝度バラツキもないものであった。

【0088】なお、付与する液滴として、酢酸パラジウムを水に溶解させたものを用いても、同様に実施できる。

【0089】同様に、前駆体膜を溶かす溶媒として実施例1-1と同じ、酢酸ブチルを用いても同様の効果を得た。また、1回に付与する液滴の量を半分にし、付与回数を倍にして実施しても、結果は同じであった。また、前記実施例1-2で述べたはしご型配線の電子源に対しても同様の方法を適用することで、同様の効果が得られる。

【0090】〔実施例3-1〕本実施例においては、素子電極のみならず、配線もフォトリソグラフィ技術により作成した。以下に、図12(a)～(e)および図

10を参照して本実施例のプロセスを説明する。なお、図13は本実施例の電子源の構造を模式的に示す平面図であり、図12(a)～(e)は図13のA-Aに沿った断面を示したものである。なお、図13においては、層間絶縁層、コンタクトホールなどは省略している。

【0091】(工程a)洗浄した青板ガラス上に厚さ0.5 $\mu$ mのシリコン酸化膜をスパッタ法で形成した基板81上に真空蒸着法により、厚さ5nmのCr、厚さ600nmのAuを順次積層し、その後、ホトレジスト(AZ1370;ヘキスト社製)をスピナーにより回転塗布し、バークし、その後、ホトマスク像を露光、現像してY方向配線(下配線)用マスクを形成し、Au/Cr堆積膜をウェットエッチングして所望の形状のY方向配線(下配)線82を形成した(図12(a))。

【0092】(工程b)次に厚さ1.0 $\mu$ mのシリコン酸化膜からなる、層間絶縁層83をRFスパッタ法により堆積した(図12(b))。

【0093】(工程c)工程bで堆積したシリコン酸化膜にコンタクトホール84を形成するためのホトレジストパターンを作り、これをマスクとして、層間絶縁層83をエッチングしてコンタクトホール84を形成した。エッチングは $CF_4$ と $H_2$ ガスをを用いたRIE(リアクティブ・イオン・エッチング(Reactive Ion Etching))法によった(図12(c))。

【0094】(工程d)その後、素子電極51、52と素子電極間ギャップとなるべきパターンをホトレジスト(RD-2000N-41;日立化成社製)で形成し、真空蒸着法により、厚さ5nmのTi、厚さ100nmのNiを順次堆積した。ホトレジストパターンを有機溶剤で溶解し、Ni/Ti堆積膜をリフトオフし、素子電極間隔3 $\mu$ m、幅300 $\mu$ mの素子電極51、52を形成した(図12(d))。

【0095】(工程e)素子電極51、52の上にX方向配線(上配線)85用のホトレジストパターンを形成した後、厚さ5nmのTi、厚さ500nmのAuを順次真空蒸着により堆積し、リフトオフにより不要な部分を除去して、所望の形状の上配線85を形成した(図12(e))。

【0096】(工程f)実施例1-1の工程eと同様にして液滴を付与し、前駆体の膜を形成した。なお、付与する液体としては、有機パラジウム(ccp-4230;奥野製薬(株)製)を用いた。

【0097】(工程g)顕微鏡を用いて、上記前駆体膜を観察し、大きな結晶のできているもの、位置がずれているもの、形状が円形から著しくずれているもの、直径が48 $\mu$ m以上のものと32 $\mu$ m以下のものを不良と見なし、その部分にインクジェット装置により酢酸ブチルの液滴を付与した。この際、工程eで使用しなかったもう一方のノズルを使用した。該液滴は一滴が約60 $\mu$ m<sup>3</sup>の体積となるように吐出条件を調整し、各部分に10

滴ずつ付与し不良の前駆体膜を溶解、希釈して配線に囲まれた領域全体に広げ、暫く放置して乾燥させ、その後、300℃、10分間の加熱処理を行った。この処理により、正常と判定した素子の部分では、上記前駆体膜はPdO微粒子よりなる導電性膜に変化した。上記処理を施した部分は、高抵抗となった。

【0098】(工程h) 続いて、上記工程で不良の前駆体膜を除去した部分に、工程fと同じ条件で再度前駆体膜を形成し、顕微鏡によりいずれも適切な前駆体膜が形成されていることを確認した。実施例1-1の場合は再度形成した前駆体膜は、直径が正常と判定される範囲ではあるが、初めに正常に形成されているものより若干大きくなることが観察された。これは有機パラジウム化合物の膜が薄く形成されているため、初めよりも液滴が広がりやすいためではないかと考えられる。これと比べると、本実施例において形成し直した前駆体膜の形状は、最初の液滴付与により正常に形成されたドットの形状により近いものであった。これは、拡散させられた有機パラジウム化合物が、加熱処理により凝集したPdO粒子となり、再度付与された液滴と基板の濡れ性が、初めの状態に近くなるためであろうと考えている。

【0099】(工程i) 続いて、再度300℃、10分間の熱処理を施し、上記前駆体膜をPdO微粒子よりなる導電性膜に変化させた。

【0100】以降、前記実施例1-1の工程i以降と同様の処理を行い、画像形成装置を作成した。この結果作成された画像形成装置は、実施例1-1と同様に、画像に欠陥がなく、目立つ輝度バラツキもないものであった。

【0101】[実施例3-2] インクジェット装置として、バブルジェット方式の装置を用いたことを除き、実施例3-1と同様の方法により画像形成装置を作成した結果、同様の効果を得ることができた。

【0102】[実施例4] 本実施例のプロセスは、次の点を除き実施例2と同様である。すなわち、前駆体膜の直径は、実施例2の2倍の80μm、膜厚も30μmとした。これを実施例2と同様に処理すると、十分に平均膜厚を薄くできないので、上記と同様の結果を得ることはできなかった。

【0103】また、検査の結果、不良と判定された前駆体膜に対し、バブルジェット方式のインクジェット装置により、溶媒を液滴として付与し、膜を溶解して広げるが、このとき使用する溶媒としては、エチレンジアミンテトラアセテート(EDTA)にアンモニウム塩を5wt.%水に溶解させたものを使用した。この溶媒は、Pdイオンに配位する配位子を含み、水を用いる場合よりも速く前駆体膜を溶解できる。

【0104】不良と判定された前駆体膜を溶解してから、300℃、10分間の熱処理を行い、その後、電子源を約150℃に保持しながら、図8に示す前述した二

重構造のノズルを用いて、不良の素子の部分を局所的に還元雰囲気に曝露した。用いた気体は、水素H<sub>2</sub>を窒素N<sub>2</sub>により希釈した混合ガスで、水素の含有率は2%とした。なお、水素の空気中における爆発範囲の下限は4%であり、上記混合ガスを使用するに当たっては、製造装置周辺の排気を十分に行えば良く、特別の防爆設備は必要としない。

【0105】この処理により、当該部分のPdO微粒子がPd微粒子になり、微粒子同士が凝集して、粒径の大きな粒子となるため、巨視的な導電性を示さないようにすることができる。これ以外の工程は、前述の実施例2と同様である。この結果作成された画像形成装置は、実施例2と同様に、画像に欠陥がなく、目立つ輝度バラツキもないものであった。

【0106】[実施例5-1] 本実施例においては、まず、前述の実施例1-1の工程aから工程eまでを同様に行った。ただし、本実施例においては形成される前駆体膜の直径が80μmとなるよう、条件を設定した。本実施例においては前駆体膜を溶媒で溶かした後、十分に広げられないので、次の工程fが必要である。

【0107】(工程f) 顕微鏡観察により不良と判定された部分に、前述の実施例4で用いたのと同じ、EDTAを5wt.%水に溶解した液の液滴を付与し、先端に直径300μm、厚さ500μmのポリエステル性のスポンジを有するロッドを当該部分に押し当てて前駆体膜を溶解した液を吸引した。

【0108】以降の工程は、前述の実施例1-1の工程g以降と同様に行った。この結果作成された画像形成装置は、実施例1-1と同様に、画像に欠陥がなく、目立つ輝度バラツキもないものであった。

【0109】本実施例の方法によれば、例えば高精細度の画像形成装置を得るために電子放出素子が非常に密に形成され、溶媒を付与して前駆体膜を溶かして広げるだけではリーク電流が生じてしまうような場合にも、不良の前駆体膜を除去して、修正することができる。

【0110】[実施例5-2] 本実施例では、インクジェット装置として、バブルジェット方式の装置を用いたことを除き、前述の実施例5-1と同様の方法で画像形成装置の作成を行った。その結果、実施例5-1と同様の効果を得ることができた。

【0111】[実施例6-1] 本実施例のプロセスは、次の点を除き、前述の実施例5-1と同様である。前述の実施例5-1の工程fにおいて、不良と判定されて部分に溶媒を付与した後、注射針により前駆体を溶解した液を吸引した。該注射針はシリコンチューブにより排気装置に接続されている。本実施例の方法によれば、装置は実施例5-1の方法よりやや大がかりとなるが、スポンジを交換せずに連続的に製造を続けることができ、量産により適している。なお、前記実施例1-2で述べたはしご型配線の電子源に対しても同様の方法を適用する

ことで、同様の効果が得られる。

【0112】[実施例6-2] 本実施例では、インクジェット装置として、バブルジェット方式の装置を用いたことを除き、前述の実施例6-1と同様の方法で画像形成装置の作成を行った。その結果、実施例6-1と同様の効果を得ることができた。

【0113】[実施例7] 本実施例のプロセスは、素子電極をオフセット印刷により、また、配線をスクリーン印刷により形成するものである。

【0114】(工程a) 洗浄した青板ガラス上に、 $\text{SiO}_2$ をスパッタリング法により $0.5\mu\text{m}$ 成膜して、これを基板1として用い、この上に、Pトレジネートペーストを用いてオフセット印刷により素子電極51、52を形成した。電極間隙は $50\mu\text{m}$ とした(図9(a)参照)。次に、実施例1-1の工程b~工程dと同様の工程による処理を行った。

【0115】(工程e) 次に、前述の実施例2と同様に、PAMEを水に溶解した液を、バブルジェット方式のインクジェット装置により、液滴として付与して、導電性膜の前駆体膜を形成した。該前駆体膜は直径 $100\mu\text{m}$ の円形となるよう、条件を調整した。続いて、 $30^\circ\text{C}$ 、10分間加熱処理を行い、PdO微粒子よりなる導電性膜を形成した。

【0116】(工程f) 各素子の抵抗値を測定し、基準値から20%以上抵抗値のずれたものを不良と判定した。そして、先端に直径 $200\mu\text{m}$ 、厚さ $500\mu\text{m}$ のシリコンゴムを付けたロッドを、当該素子部に押し当てて引き上げ、不良と判定された導電性微粒子膜を上記シリコンゴムに吸着させ、除去した。

【0117】(工程g) 上記工程により、導電性膜を除去した部分に、工程eと同様にして、再度導電性膜を形成した。

【0118】以降、実施例1-1の工程iから工程lと同様の工程を経て、画像形成装置を作成した。このようにして作成された画像形成装置は、画像に欠陥がなく、目立つ輝度のバラツキもないものであった。

【0119】[実施例8] 本実施例のプロセスは、次の点を除き、前述の実施例7と同様である。前述の実施例7の工程fにおいて、不良と判定した導電性膜について、先ず前述の実施例4で行ったのと同様の方法で、当該導電性膜を還元し、次いで前述の実施例7と同様にシリコンゴムを押し当てて吸着、除去した。ここで、前記還元の意義は次の点にある。すなわち、前記導電性膜の還元を行いPdO微粒子をPdとすることにより、導電性膜のガラス基体に対する密着強度が低下する。従って、シリコンゴムを押し当てることにより、より確実に膜を除去することができる。

【0120】[実施例9] 本実施例では、前述の実施例7の工程aから工程eまでを行った後、以下の工程を引き続き行った。

【0121】(工程f) 前述の実施例7の工程aから工程eまでを行って作成した電子源基板を、真空チャンバー内に設置し、圧力が $1.3 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 以下になるまで排気した。使用した排気装置は、メインポンプとしてイオンポンプ、補助ポンプとしてスクロールポンプを用いた超高真空用の装置である。続いて、前述の実施例1-1の工程jと同様の方法で、フォーミング処理を行い、各導電性膜に電子放出部を形成した。

【0122】(工程g) 続いて、真空チャンバー内にアセトンを導入し、圧力を $1.3 \times 10^{-2}\text{Pa}$ とし、前述の実施例1-1の工程kと同様にして、活性化処理を行った。

【0123】(工程h) 真空チャンバーを約 $200^\circ\text{C}$ に加熱しながら、10時間排気を続け、チャンバー内の圧力を、 $1.3 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 以下まで下げた。続けて、各素子に順次波高値18Vの三角波パルスを印加し、素子電流Ifと、素子電圧Vfの対応を測定した。

【0124】ほとんどの素子は10V付近に閾値を持つ非線形な特性を示し、閾値以下ではIfは極めて小さく、 $V=18\text{V}$ においては $If=1.4\sim 1.7\text{mA}$ 程度を示した。しかしながら同様に作成した多数の素子を調べると、一部には、大きなオーミックな抵抗成分を示したり、逆に $Vf=18\text{V}$ でもほとんどIfが現れない素子が見られた。このような素子は不良と判定した。また、 $Vf=18\text{V}$ でIfが1.2mAに達しない素子も不良と判定した。

【0125】(工程i) 上記電子源を真空チャンバーから取り出し、不良と判定した素子について、前述の実施例8と同様に、当該導電性膜の還元と除去を行った後、上記工程を繰り返して不良のない電子源を形成した。

【0126】(工程j) 前述の実施例1-1の工程iと同様に、外囲器を形成し、次いで同じく実施例1-1の工程lと同様に外囲器内を排気、排気管を封着し、最後にゲッタ処理を行って、画像形成装置を形成した。以上のようにして作成された画像形成装置は、画像に欠陥がなく、目立った輝度のバラツキもないものであった。

【0127】[実施例10] 本実施例のプロセスは、前述の実施例7の工程aから工程e、続いて前述の実施例9の工程fと同様の工程を行った後、以降、以下の工程を行うものである。

【0128】(工程g) 前記工程の後、実施例9の工程hと同様に、各素子に順次三角波パルスを印加してIf-Vfの対応を測定した。ただし三角波パルスの波高値は12Vとした。このとき、各素子に対して、100回パルスを印加して測定し、その平均値をとることで、ノイズの影響を回避した。このデータから、IfのVfに対する2次微分を算出し、そのピークでのVfの値を閾値Vthと見なし、 $Vth=10.0 \pm 1.0$ の範囲に入る素子を正常とし、他の素子は不良とした。殆どの素子は正常であったが、同様に作成した多数の電子源の中

には、不良の素子を含むものもあった。

【0129】(工程h)電子源を真空チャンバーから取り出し、不良と判定した導電性膜を顕微鏡で観察した。この内のいくつかは、電子放出部となるべき亀裂(fissure)の幅が非常に大きく開いたものがあった。このようになったものは、Ifの対応の測定において、殆どIfが検出されなかった。このような不良素子に対しては、導電性膜を除去することはせず、そのまま新たに導電性膜を重ねて形成した。それ以外の不良の素子では、電子放出部が完全に形成されず、導電性膜の一部が繋がったままになっていたり、電子放出部に異物が付着していたり、電子放出部の一部のみが大きく開いている状態が観察された。これらについては、実施例8と同様の方法で、導電性膜を除去した後、新たに導電性膜を形成し、上記の工程を繰り返して不良のない電子源を形成した。

【0130】(工程i)実施例1-1の工程iと同様にして、外囲器を形成した。

【0131】(工程j)続いて実施例1-1の工程kと同様に、外囲器内にアセトンを導入し、活性化処理を行った。

【0132】(工程k)実施例1の工程lと同様に、外囲器内を排気して高真空とし、排気管の封着、ゲッタ処理を行い、画像形成装置を作成した。以上のようにして作成された画像形成装置は、画像に欠陥がなく、目立った輝度のバラツキもないものであった。

【0133】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によって、電極間に、電子放出部を有する導電性膜を備える電子放出素子、例えば、前述した表面伝導型電子放出素子などの製造過程において、不良の導電性膜を良好な導電性膜に修正することができるので、製造の歩留まりを向上させることができる。特に、複数の電子放出素子を備える電子源の製造過程にあつては、部分的に発生した不良の導電性膜を部分的に修正することができ、多数の電子放出素子を集積した電子源を形成し、さらにこの電子源を用いた画像形成装置を作成する場合には、製造の歩留まりを著しく向上させることができ、画像欠陥がなく、目立った輝度のばらつきのない画像形成装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明で用いることができる、導電性膜の原材料を含む液体の付与状態の異常を検出する手段およびその様子を示す図である。

【図2】 本発明に従って、不良の前駆体膜を除去、再度前駆体膜を形成する工程の一例を説明するための模式図である。

【図3】 本発明に従って、不良の前駆体膜を除去する工程の別の例を説明するための模式図である。

【図4】 (a)はフォーミングされた素子がリーク電

流を伴う場合のIf-Vf特性を示す模式図であり、

(b)は、正常にフォーミングされた素子のIf-Vf特性を示す模式図である。

【図5】 表面伝導型電子放出素子の構成を示す模式図である。

【図6】 ピエゾジェット方式のインクジェット装置の構成を示す模式図である。

【図7】 バブルジェット方式のインクジェット装置の構成を示す模式図である。

【図8】 局所的に還元雰囲気を形成するための装置の構成を示す模式図である。

【図9】 マトリクス配線の電子源を形成する工程を説明するための模式図である。

【図10】 本発明の方法により形成される画像形成装置の構成の一例を示す模式的な斜視図である。

【図11】 フォーミング工程での配線を説明するための模式図である。

【図12】 フォトリソグラフィーの手法により、電子源の配線を形成する方法を説明する模式的な断面図である。

【図13】 図12の断面の位置を説明するための平面図である。

【図14】 通電フォーミング処理に用いるパルス電圧の波形を説明するための模式図である。

【図15】 導電性微粒子膜の膜厚とシート抵抗の関係の一例を示す図である。

【図16】 はしご型配線の電子源の構成を説明する模式図である。

【図17】 図16の電子源を用いた画像形成装置の構成を示す模式図である。

【符号の説明】

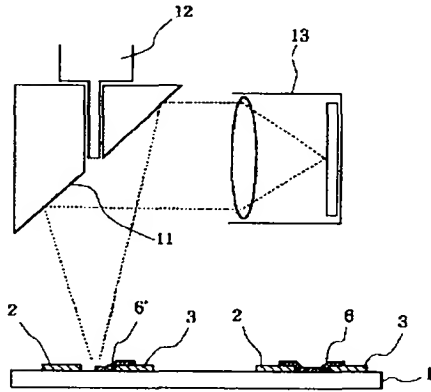
1：基体(基板)、2, 3：素子電極、4：導電性膜、5：電子放出部、6：前駆体膜、6'：修正が必要とされる前駆体膜、11：反射鏡、12：インクジェット装置、13：撮像装置、14：液滴、15：液溜まり、16：多孔質の樹脂、17：ロッド、21：ガラス製第1ノズル、22：ガラス製第2ノズル、23：円筒形ピエゾ、25, 26：吐出する液体、27：電気信号入力端子、31：基板、32：発熱抵抗体、33：支持板、34：液体流路、35：第1ノズル、36：第2ノズル、37：インク流路隔壁、38, 39：液体室、41：内側ノズル、42：外側ノズル、43：還元性ガスの気流、44：導電性膜、51, 52：素子電極、53：Y方向配線、54：層間絶縁層、55：切り欠き、56：X方向配線、57：前駆体膜、61：電子源基板、62：リアプレート、63：フェスプレート、64：ガラス基板、65：蛍光膜、66：メタルバック、67：支持棒、68：電子放出素子、69：X方向素子配線、70：Y方向素子配線、71：X方向配線、72：Y方向配線、73：共通電極、74：電子放出素子、75：パ



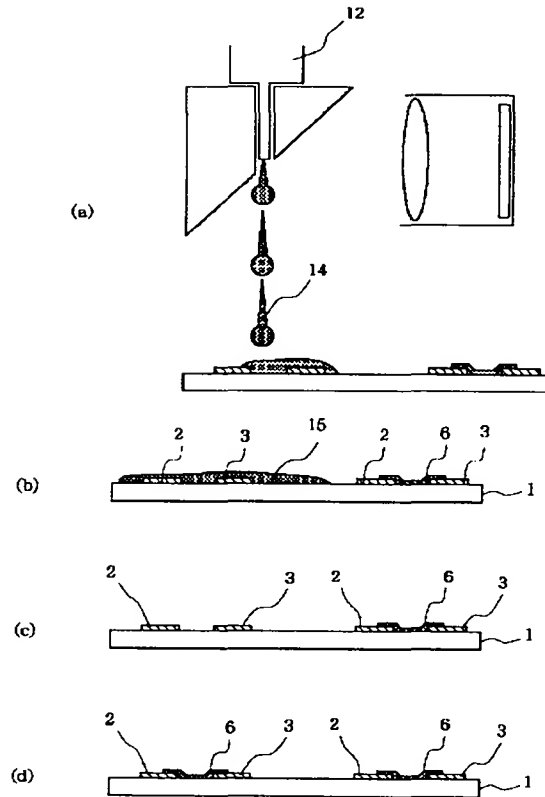
ルス発生器、76：電流測定用抵抗、77：オシロスコープ、81：基板、82：Y方向配線、83：層間絶縁層、84：コンタクトホール、85：上配線、91：基

板、92、93：素子電極、94：導電性膜、95a、95b：配線、96：グリッド電極、97：電子通過口、310、311：液体供給口、312：天井板。

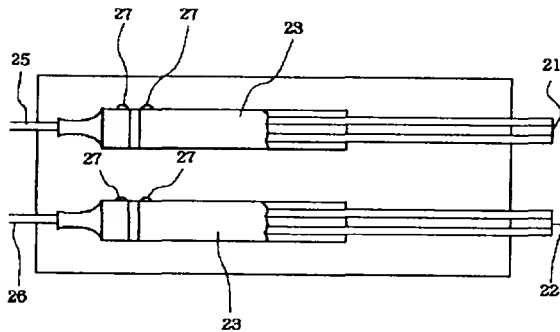
【図1】



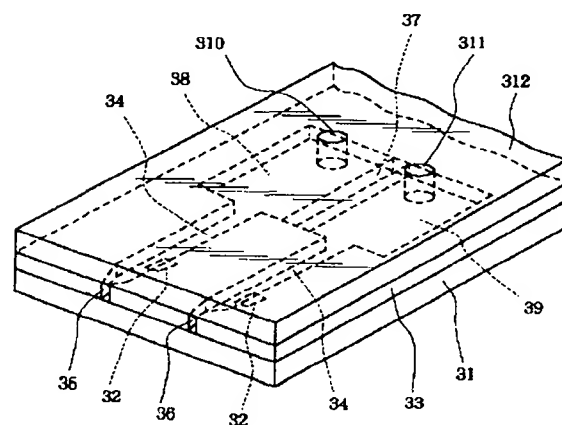
【図2】



【図6】

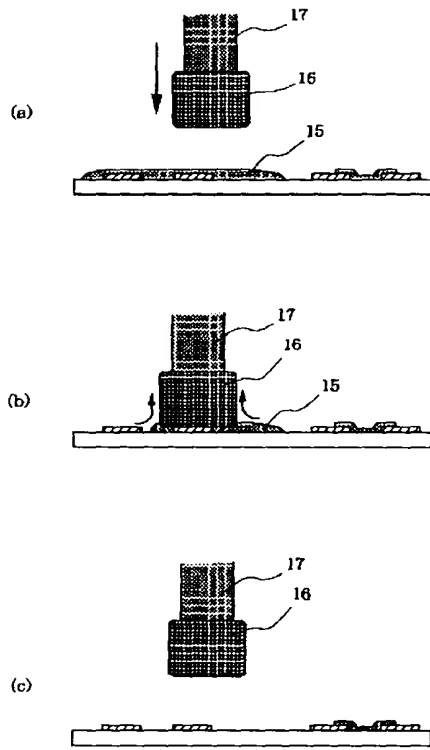


【図7】

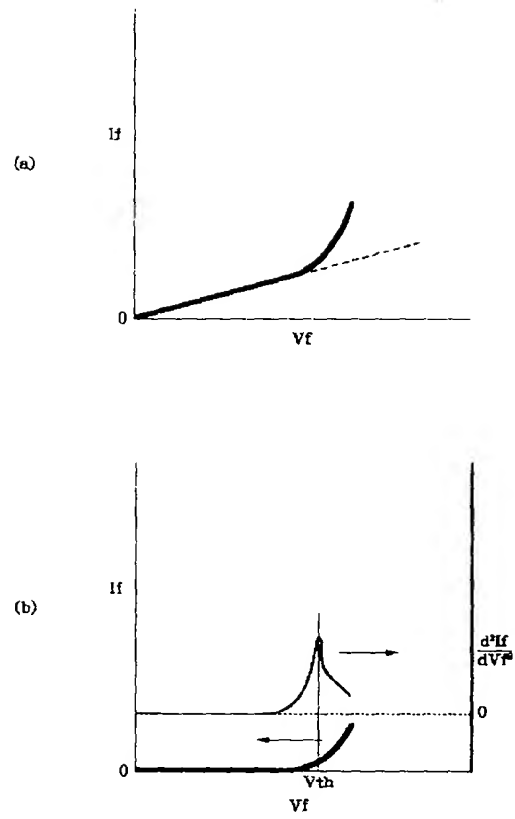




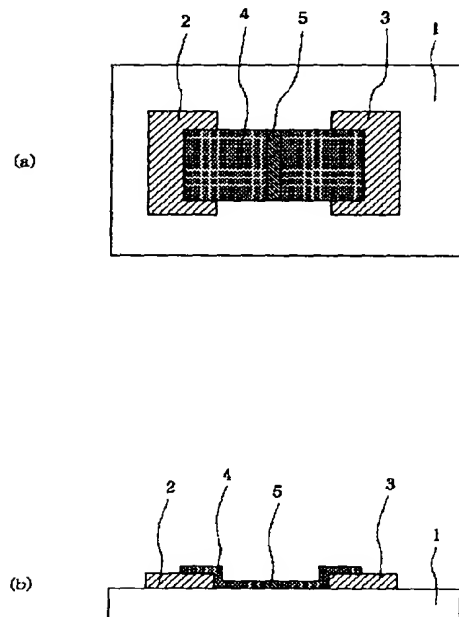
【図3】



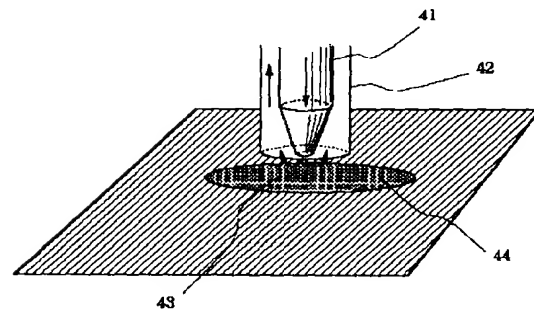
【図4】



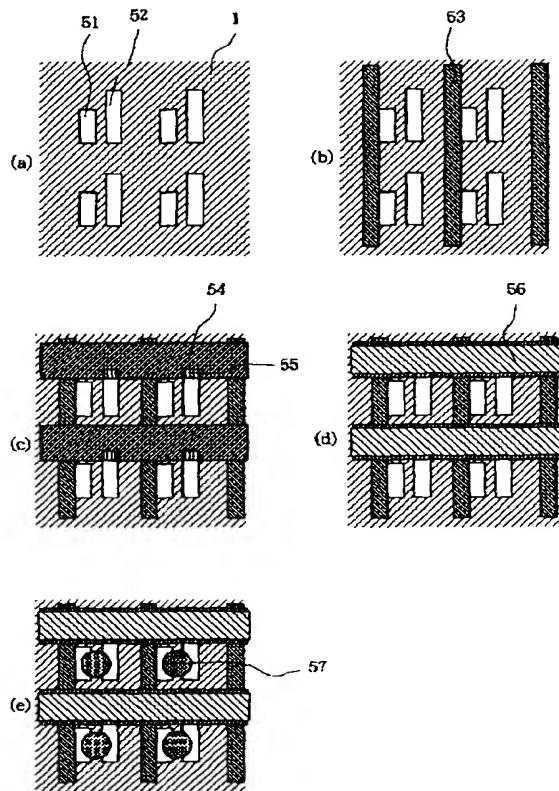
【図5】



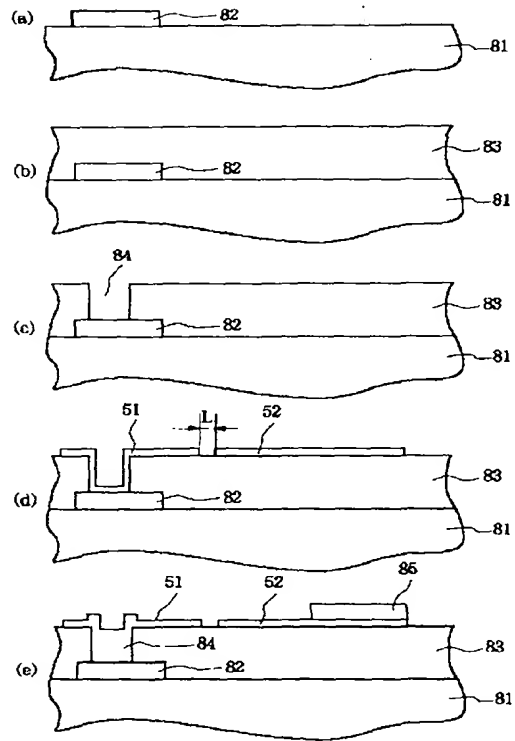
【図8】



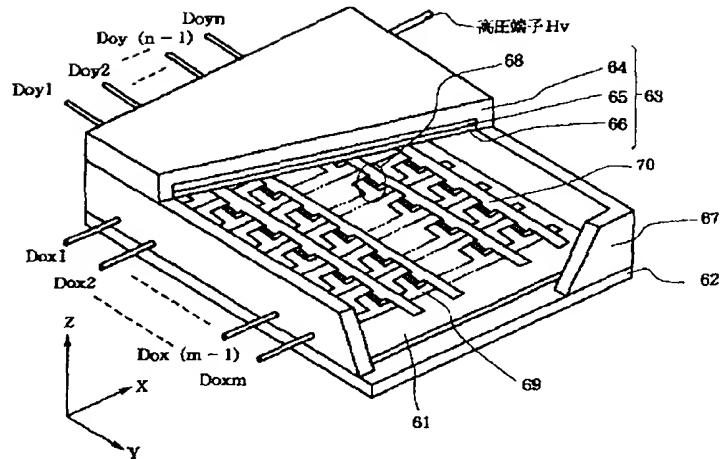
【図9】



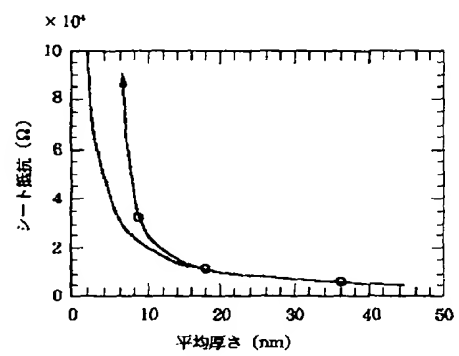
【図12】



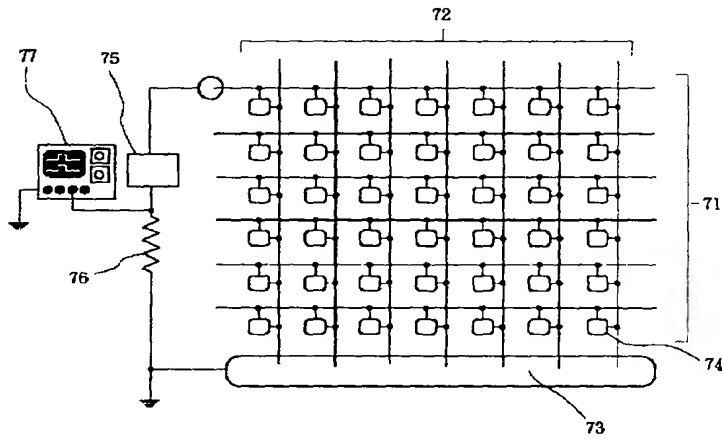
【図10】



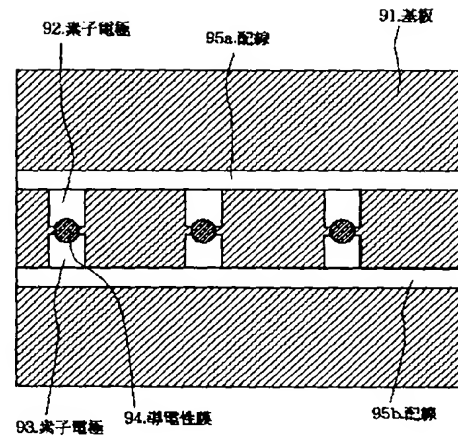
【図15】



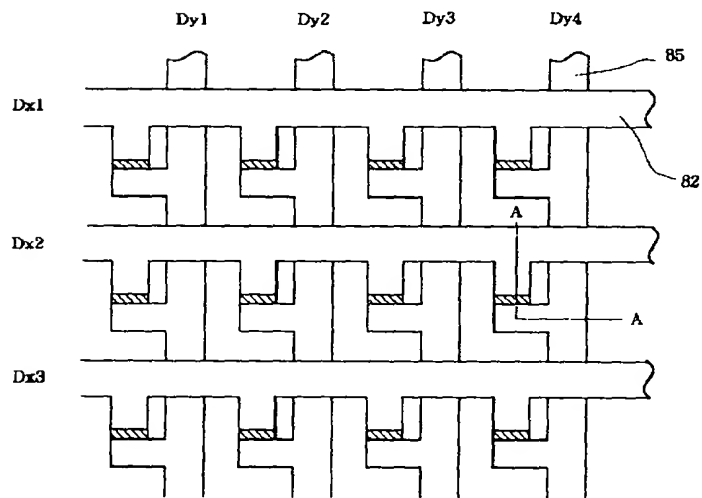
【図11】



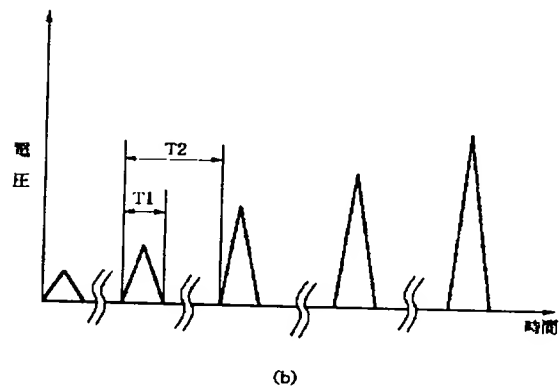
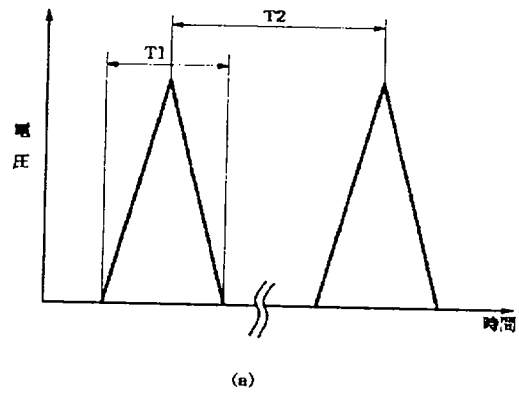
【図16】



【図13】



【図14】



【図17】

